

Berichte aus der Physik

**Maria Alexandra Olaru**

**Dynamic NMR of Nano- and  
Microstructured Materials**

Shaker Verlag  
Aachen 2013

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2012)

Copyright Shaker Verlag 2013

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2257-5

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

# DYNAMIC NMR OF NANO- AND MICROSTRUCTURED MATERIALS

ABSTRACT

MARIA ALEXANDRA OLARU

Der schnelle technologische Fortschritt im Laufe der letzten Jahrzehnte hat nachhaltig die Entwicklung der verschiedenen Kategorien von fortschrittlichen polymeren, Verbund- und porösen Materialien, mit komplexen physikalischen und chemischen Eigenschaften bestimmt von ihrer Struktur und Dynamik zu Nano- und Mikrometer-Ebene, unterstützt. Dies führte zur Notwendigkeit der Kombination verschiedener Methoden der Analyse, die mehrere Längenskalen abdecken, um eine umfassende Charakterisierung und eine gültige Vorhersage eines Materials makroskopische Verhalten zu ermöglichen.

Ziel dieser Arbeit war es die Struktur und Dynamik der verschiedenen Arten von Nano- und mikrostrukturierte Systeme, z.B. Silan vernetzten Poly (Ethylen), Zement-in-Polymer-Dispersion mit unterschiedlichen Zusammensetzungen oder Modell und natürliche porösen Medien, zu charakterisieren durch die Benutzung einer Kombination von Kernspinresonanz (NMR) Methoden, die relevante Informationen auf verschiedenen Längenskalen des Interesses zur Verfügung stellen. Datenverarbeitung und Interpretation wurde von durch selbstgemachte computationale und mathematischen Modellen erleichtert.

Die in dieser Arbeit verschiedenen angesprochen Themen werden kurz in Kapitel 1 (Einleitung) vorgestellt und dann im Detail diskutiert in einer Reihenfolge gem der Längenskala der Bewegung. In Kapitel 2, wird die Protonen-NMR -Spektroskopie verwendet, um Informationen über die Phase Zusammensetzung, molekulare Beweglichkeit und Domain-Grenzen von vernetzten Poly(Ethylen) (PE), ein Polymer das bisherweise in einem breiten Spektrum von Anwendungen (von Tag zu Tag Leben Grundnahrungsmittel, wie Wasser- und Abwasserleitungen bis isolierende Beschichtungen für mittel- und Hochspannung Drhte) eingesetzt wird. Wegen ihrer industrielle Bedeutung wurde zuvor diese Art von PE durch die Verwendung einer Vielzahl von Methoden charakterisiert. Die durch diese Studie ermöglichte Neuheit ist die quantitative Analyse der Spindiffusion (SD) Koeffizienten und Domänengrenzen verschiedenen Phasen mit Hilfe einer speziellen Software die für die Lösung der Spindiffusionsgleichungen für eine lamellare Morphologie (die Eingangsdaten von NMR Doppelquantentopf extrahiert gefilterten SD Experimente benutzt, eine Reihe von Anleihen mitebezieht und Unsicherheiten bei der Schätzung der wesentlichen Parameter minimisiert) entwickelt wurde.

Neulich entwickelte Zement-in-Polymer Dispersionen (c/p), mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Zement in Polymer-Verhältnissen, werden in den Kapiteln 3 und 4 untersucht, durch eine Vielzahl von NMR-Techniken, die, auf verschiedenen Längenskalen, die Struktur der untersuchten Proben, sowie die Dynamik der Wassertransport in den Materialien, testen. In Kapitel 3 präsentiert die durch die Verwendung von Multikern-Festkörper-MAS-NMR -Sonde auf, bei Nanometer-Ebene, die Struktur von Zement-in-Polymer-Dispersionen, erzielten Ergebnisse. Die Hydratisierung Effekte und die Abscheidung des anorganischen Matrix werden durch  $^{29}\text{Si}$  NMR getestet, während die chemischen Reaktionen der organischen Phase von  $^{13}\text{C}$  Kreuzpolarisation quantifiziert, und deren Ergebnisse korreliert mit

Daten angeboten anderen Analysetechniken werden. Die Studie von hydratisierten  $c/p$  wird in Kapitel 4 fortgeführt, wo Protonen-NMR- Bildgebung eingesetzt wird, um Informationen über die mikrostrukturellen Veränderungen, die bei der Einwirkung von Wasser bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. Der Wassertransport in der  $c/p$  Matrix wird auf der Leitung und der Flüssigkeitszufuhr Phänomen beobachtet, und zusammen mit Informationen über die physische Veränderungen der Proben werden im Hinblick auf Polymer Art, Menge und Ausrichtung Bedingungen, diskutiert. Ein einfaches mathematisches Modell der Diffusion in einem zylindrischen System, mit zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten und variable Oberfläche Konzentrationen, wird verwendet, um die Art und Weise, in der die Wassermenge in der organischen / zementischen Pasten sich im Laufe der Zeit entwickelt, vorherzusagen.

Weiterhin werden die Auswirkungen der diffusive Transport und advektiven im Modell- und natürlichen porösen Medien in den Kapiteln 5 und 6 systematisch untersucht. NMR Austausch Relaxometrie ist bekannt als ein sehr leistungsfähiges Werkzeug für die Erforschung der Struktur und Dynamik von ganz oder teilweise hydratisierten porösen Systemen, aber, bis jetzt, gab es keine Informationen darüber, wie die Auswirkungen der langsamen advektiven Transport - ein Phänomen von erheblichem Interesse für die verschiedenen Zweige der Wissenschaft und Industrie - in den NMR- Ergebnissen widerspiegeln. In dieser Arbeit wurden Austausch Relaxometrie Daten aus Experimenten, die auf Kalk-Natron- Glas Perle Packs und Quarzsand (die einem unidirektionalen Fluss ausgesetzt wurden) ausgeführt wurden, erzielt. Die komplexen Ergebnisse wurden im Sinne eines anwendungsorientierten mathematischen Modells analysiert, dadurch bekam man Einblick in die Entstehung der beobachteten Diffusion und Strömung Signaturen bekam; zugleich eröffnet sich die Möglichkeit der Verwendung von kostengünstigen und tragbaren niedrig Feldgeräte vor Ort zu Flüssigkeit Geschwindigkeitsmessungen.

Die Arbeit endet mit einer Reihe von allgemeinen Bemerkungen, die die Ergebnisse zusammenfassen. Die Ergebnisse zeigen, dass unabhängig von der komplexen studierten Materialien (entweder einer täglichen Einsatz Kunststoff, Baustoff oder eine Bodenprobe), verschiedene NMR-Techniken leicht zugänglich sind um dynamische Phänomene auf einer Vielzahl der Längenskala aufzuklären.

# DYNAMIC NMR OF NANO- AND MICROSTRUCTURED MATERIALS

ABSTRACT

MARIA ALEXANDRA OLARU

The fast technological advancement which took place over the past few decades sustained the development of various categories of advanced polymeric, composite and porous materials, with complex physical and chemical properties determined by their structure and dynamics at nano- and micrometer levels. This brought forth the necessity of combining different methods of analysis, which cover multiple length scales, in order to allow for a comprehensive characterization and a valid prediction of a material's macroscopic behaviour.

The purpose of this work was to characterize the structure and dynamics of various types of nano- and micro structured systems, such as silane crosslinked poly(ethylene), cement-in-polymer dispersion with different compositions or model and natural porous media, using a combination of nuclear magnetic resonance (NMR) methods that provide relevant information on different length scales of interest. Data processing and interpretation was facilitated by self-made computational procedures and mathematical models.

The different subjects approached in this work are briefly presented in Chapter 1 (Introduction) and discussed in detail further on in an order according to the length scale of the motion probed. In Chapter 2 proton NMR wideline spectroscopy is used to obtain information on the phase composition, molecular mobility and domain sizes of crosslinked poly(ethylene) (PE), a polymer commonly used in a broad range of applications, from day-to-day life basic commodities like water and sewage pipes, to insulating coatings for medium and high voltage wires. Due to its industrial importance, this type of PE has been previously characterized using a variety of methods. The novelty brought by this study is the quantitative analysis of the spin diffusion (SD) coefficients and domain sizes of different phases by a dedicated software developed for solving the spin diffusion equations for a lamellar morphology, using as input data extracted from NMR double quantum filtered SD experiments and including a series of bonds for and minimizing uncertainties in the estimation of essential parameters.

Recently developed cement-in-polymer dispersions (c/p) with different compositions and cement to polymer ratios are investigated in Chapters 3 and 4, by a vast array of NMR techniques, that probe, on different length scales, the structure of the investigated specimens, as well as the dynamics of water transport inside the materials. Chapter 3 presents the results obtained using multinuclear solid state magic angle spinning NMR to probe, at nanometer level, the structure of cement-in-polymer dispersions. The hydration effects and crystallization of the inorganic matrix are probed by  $^{29}\text{Si}$  NMR while the chemical reactions of the organic phase are quantified by  $^{13}\text{C}$  cross-polarization; the results are correlated with data offered by other analysis techniques. The study of hydrated c/p is continued in Chapter 4, where proton NMR imaging is employed to obtain information about the microstructural changes which take place upon exposure to water at different temperatures. The water transport in the c/p matrix is monitored on line and the hydration phenomenon, together with information about the physical suffered by

the samples are discussed with regard to polymer type, amount and curing conditions. A simple mathematical model of diffusion in a cylindrical system, involving time dependent diffusion coefficients and variable surface concentrations, is used to predict the manner in which the water amount inside the organic/cementitious pastes evolves in time.

Further on, the effects of diffusive and advective transport in model and natural porous media are systematically investigated in Chapters 5 and 6. NMR exchange relaxometry is known as a very powerful tool for probing the structure and dynamics of fully or partially hydrated porous systems, but, until now, no information existed on how the effects of slow advective transport - a phenomenon of considerable interest for different branches of science and industry - are reflected in the NMR results. In this work, exchange relaxometry data were obtained from experiments performed on soda lime glass bead packs and quartz sand exposed to unidirectional flow. The complex results were analyzed in terms of an application-oriented mathematical model, yielding insight into the origin of the observed diffusion and flow signatures and opening up the possibility of using inexpensive and portable low field instruments for on site fluid velocity measurements.

The thesis is concluded with a set of general remarks which summarize the results, showing that irrespective of the complex material under study, either a daily use plastic, a building material, or a soil specimen, various NMR techniques are readily available to elucidate dynamic phenomena on a wide variety of length scales.